Ueber

Tetrahydro $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin

und seine Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Johannes Bammann

aus Altona.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1889.

Ueber

Tetrahydro $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin

und seine Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Johannes Bammann

aus Altona.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1889.

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. E. Bamberger, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Adolf von Baeyer für das mir bei meinen Arbeiten stets geschenkte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548319_0112

Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde von E. Bamberger in Gemeinschaft mit M. Althausse[1]) und R. Müller[2]) das nach der etwas modificierten Wischnegradski-Ladenburg'schen Methode erhältliche tetrahydrierte α- resp. β-Naphtylamin einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Das Tetrahydro-α-Naphtylamin unterscheidet sich nicht sehr von seiner Muttersubstanz. Es besitzt nicht stärkere Affinitätsgrösse als diese, ist ohne ammoniakalischen Geruch, ohne Reaktion auf Pflanzenfarbstoffe, ohne Wirkung auf Kohlensäure. Es greift Schwefelkohlenstoff erst beim Erwärmen an, um unter Schwefelwasserstoffentwicklung den betreffenden geschwefelten Harnstoff zu erzeugen. Es ist leicht der Combination mit Diazokörpern zugänglich und führt dieselben in hydrierte Azofarbstoffe über; es wird von salpetriger Säure unter den nämlichen Bedingungen und Reaktionserscheinungen wie die Basen der Benzolreihe in ein hydriertes Diazoderivat umgewandelt, in welchem sich alle Charaktere normaler Diazoverbindungen wiederholen.

Ganz anders dagegen verhält sich das Tetrahydro-β-Naphtylamin. Es ist eine der stärksten organischen Basen, besitzt

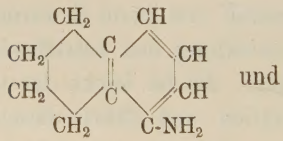
1) Berl. Ber. XXI. 1786 und 1892.
2) Ibid. XXI. 847 und 1112.

durchdringenden ammoniakalischen, piperidinähnlichen Geruch und stark alkalische Reaktion, absorbiert begierig und unter beträchtlicher Wärmetönung Kohlensäure, um damit krystallisierte neutrale und sogar saure Carbonate zu bilden, erzeugt mit Schwefelkohlenstoff schon bei 0° das entsprechende Sulfocarbaminat, welches erst durch Erwärmen — unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff — die Umwandlung in den davon abgeleiteten geschwefelten Harnstoff erleidet, bildet mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe, und wirkt bei allen Reaktionen, an welchen die basische Atomgruppe beteiligt ist, mit so explosionsartiger Heftigkeit, dass dem Experimentierenden beim Arbeiten damit sorgfältige Kühlung und starke Verdünnung anzuempfehlen ist.

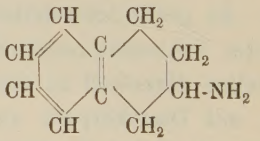
So lautet die Beschreibung dieser beiden hydrierten Naphtylamine.

Man kann also sagen, dass die Tetrahydro-α-Base den Charakter aromatischer Basen zeigt, während derjenige der Tetrahydro-β-Base sich im Grossen und Ganzen dem der aliphatischen Basen anschliesst.

Die Constitution dieser beiden Basen ist folgende:



und



Tetrahydro-α-Naphtylamin. Tetrahydro-β-Naphtylamin.

Erstere enthält die vier additionnellen Wasserstoffatome, wie sicher durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat — sie liefert Adipinsäure — nachgewiesen, im nicht amidierten Kern, letztere dagegen — sie liefert bei der Oxydation Orthocarbonhydrozimmtsäure — in demselben Kern, in welchem die Amidogruppe sitzt.

Es fragt sich nun: wodurch werden die verschiedenen Eigenschaften dieser beiden Körper bedingt, durch die Stellung

der Amidogruppe oder durch diejenige der Wasserstoffatome, wodurch in einem derselben die eigentümliche Atomgruppe $> CH\text{-}NH_2$ entsteht?

Diese Frage kann nur dann entschieden werden, wenn es gelingt, ein Tetrahydro-α-Naphtylamin darzustellen, welches, wie das β-Derivat die vier H-Atome im amidierten Kern enthält.

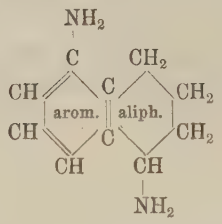
Zeigt dieses ähnliche Eigenschaften wie das Tetrahydro-α-Naphtylamin von Bamberger und Althausse, so sind dieselben von der Stellung der Amidogruppe abhängig, ist es dagegen dem Tetrahydro-β-Naphtylamin ähnlich, so sind sie einzig und allein durch die Stellung der Wasserstoffatome, oder was dasselbe sagt, durch die dadurch entstehende Atomgruppe $> CH\text{-}NH_2$ bedingt.

Da man die Bildung eines solchen Tetrahydro-α-Naphtylamins aus einem tetrahydrierten Naphtylendiamin, in dem die beiden Amidogruppen in beiden Kernen verteilt in α-Stellung sich befinden, vermuten durfte, so unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Dr. E. Bamberger eine eingehendere Untersuchung des Hydrierungsproduktes von $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin und erhielt aus demselben in der That, wenn auch auf grossen Umwegen, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, das zweite Tetrahydro-α-Naphtylamin.

Das $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin[1]) nimmt bei der Behandlung mit Natrium in amylalkoholischer Lösung ebenso wie α- und β-Naphtylamin vier Wasserstoffatome auf, und zwar gehen dieselben in einen und denselben Kern, wodurch derselbe total

1) Die Untersuchung dieses Körpers wurde bereits von Herrn Abrahall unter Leitung des Herrn Dr. E. Bamberger begonnen, musste aber wegen Krankheit des ersteren eingestellt werden. Es wurden bereits dargestellt das Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin und einige seiner Salze. Ich habe die Versuche wiederholt und dieselben im Allgemeinen bestätigen können.

hydriert wird. Es entsteht demnach der Körper folgender Constitution:



Wie aus diesem Schema leicht ersichtlich, muss der eine Kern ganz den Charakter aromatischer Basen behalten haben, während der andere Kern ähnliche Eigenschaften zeigen muss, wie die aliphatischen Amidokörper. Es ist dies in der That der Fall: das Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin stellt ein Zwitterding dar, das sich einerseits wie das Tetrahydro-α-Naphtylamin verhält, andererseits, dem Tetrahydro-β-Naphtylamin entsprechend, specifischaliphatische Reaktionen zeigt.

Vermöge der aromatischen Amidogruppe lässt sich der Körper mit salpetriger Säure diazotieren, ohne dass die andere Amidogruppe von störendem Einfluss ist, liefert aus seiner Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser das betreffende Naphtol, bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure das Hydrazin, und ist mit Diazokörpern zu gut charakterisierten Azofarbstoffen combinierbar.

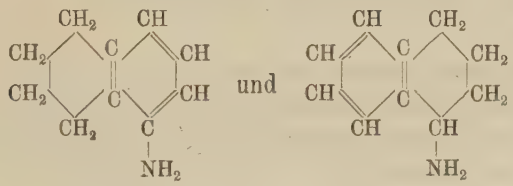
Andererseits, durch die fette Amidogruppe bedingt, besitzt er äusserst stark alkalische Eigenschaften, piperidin-ähnlichen Geruch, wie das Tetrahydro-β-Naphtylamin, deplaciert Ammoniak, vermag sich schon bei 0° mit Schwefelkohlenstoff zum betreffenden Sulfocarbaminat zu vereinigen, woraus beim Erhitzen mit Alkohol unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff der geschwefelte Harnstoff entsteht und zieht gleich der β-Base äusserst begierig Kohlensäure aus der Luft an.

Drittens vermag er auch beiden Reihen gemeinsame Reactionen zu zeigen. So bildet er z. B. beim Erhitzen mit

Alkohol und Schwefelkohlenstoff einen Disulfo-diharnstoff, wobei sowohl die aromatische als auch die aliphatische Amidogruppe zur Harnstoffbildung beitragen.

Von grossem theoretischem Interesse ist ferner die Thatsache, wie schon oben angedeutet, dass ich zu einem Tetrahydro-α-Naphtylamin gelangt bin, welches mit dem von Bamberger und Althausse beschriebenen isomer ist, und das ich als „aliph. Tetrahydro-α-Naphtylamin" bezeichnen will, während man ersteres zweckmässig „aromatisches" benennen kann.

Während jenes, wie schon oben erwähnt, die vier additionnellen Wasserstoffatome im amidofreien Benzolkern enthält, befinden sich dieselben in meinem Tetrahydro-α-Naphtylamin in demselben Kern, in welchem die Amidogruppe sitzt. Die beiden Körper entsprechen also folgenden beiden Schemen:



aromatisches aliphatisches

Wie daraus ersichtlich, müssen dieselben sich in eclatantester Weise von einander unterscheiden, was die Versuche auch auf das Glänzendste bestätigt haben.

Das aliphatische Tetrahydro-α-Naphtylamin ist in jeder Hinsicht den fetten Aminen äusserst ähnlich. Es ist eine der stärksten organischen Basen, von ammoniakalischem, piperidinähnlichem Geruch und stark alkalischer Reaktion, macht Ammoniak aus seinen Salzen frei und zieht äusserst begierig Kohlensäure aus der Luft an. Es ist nicht im Geringsten diazotierbar und vermag sich nicht mehr mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen zu combinieren. Diazoverbindungen wirken vielmehr in der Weise darauf ein, dass sich ein gelbes, leicht

zersetzbares Oel bildet, dass seinem ganzen Verhalten nach jener Klasse aliphatischer Diazoamidoverbindungen angehört, deren erste Repräsentanten Baeyer und Jäger[1]) im zweifach methylierten und aethylierten Diazoamidobenzol kennen gelehrt haben.

Seinem chemischen Verhalten nach ist das aliphatische Tetrahydro-α-Naphtylamin also kaum vom Tetrahydro-β-Naphtylamin zu unterscheiden, dessen Eigenschaften ich oben geschildert habe.

Hierdurch ist es bewiesen, dass der Charakter dieser Gruppe hydrierter Basen nur durch die Anordnung der additionnellen Wasserstoffatome bedingt ist. In denjenigen hydrierten Basen, welche einen durchaus aliphatischen Charakter zeigen, also

Tetrahydro-β-Naphtylamin

aliph. Tetrahydro-α-Naphtylamin

und einerseits

$\alpha_1\,\alpha_3$-Tetrahydronaphtylendiamin

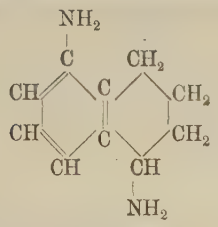
befindet sich eines der additionnellen Wasserstoffatome an demselben Kohlenstoffatom, an welchem die Amidogruppe sitzt, sodass also die Atomgruppe $> CH - NH_2$ entsteht, die einzig und allein als die Trägerin der aliphatischen Eigenschaften aufzufassen ist, gleichgiltig ob sie sich in der α- oder β-Stellung befindet.

---

1) Berl. Ber. VIII, pag. 148, 893.

Experimenteller Teil.

Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin.



Zur Darstellung dieses Körpers wurde ein ähnlicher Weg eingeschlagen, wie beim Tetrahydro-α- resp. β-Naphtylamin.

Die kochende Lösung von 14 g käuflichem $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin (F. P. 189° C.) in 200 g reinem, wasserfreiem Amylalkohol lässt man in continuierlichem Strahl in einen geräumigen Rundkolben fliessen, in dem sich 10 g in Scheiben geschnittenes Natrium befinden. Der mit gut wirkendem Rückflusskühler versehene Kolben wird hierauf so schnell als möglich erhitzt und die Flüssigkeit solange in starkem Sieden gehalten, bis alles Natrium gelöst ist. Dann wird die braun gefärbte heisse Lösung, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Natriumamylat erstarren würde, in ungefähr 1 l verdünnte Salzsäure gegossen und gut umgerührt. Dabei scheidet sich zwischen Amylalkohol und der salzsauren Lösung der neugebildeten Tetrahydrobase der intakt gebliebene Teil des angewandten Naphtylendiamins in Gestalt des salzsauren Salzes ab. Diese Operation wird mehrfach wiederholt mit

Gebrauch derselben Salzsäurelösung; nur giesst man von Zeit zu Zeit den stark gefärbten Amylalkohol ab, und fügt, wenn nötig, neue verdünnte Salzsäure hinzu. Hierauf filtriert man von dem unhydrierten salzsauren Naphtylendiamin ab und befreit den Niederschlag von anhaftendem Amylalkohol und wässriger Lösung; die daraus regenerierte Base wird wieder zum Hydrieren benutzt.

Endlich wird der Amylalkohol mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt und die vereinigte salzsaure Lösung in einer grossen Schaale stark eingedampft. — Die amylalkoholische Schicht enthält nach mehrmaligem Ausschütteln mit Salzsäure kaum noch Spuren von Hydrodiaminsalz, sondern nur noch etwas unhydriertes Diaminsalz, das durch Abdestillieren des Alkohols wiedergewonnen werden kann.

Sobald die Flüssigkeit soweit eingedampft ist, dass das darin zugleich enthaltene Kochsalz zum grössten Teil auskrystallisiert, wird davon abgesaugt. Das Filtrat wird weiter eingedampft, von Zeit zu Zeit von dem in schönen rot gefärbten Prismen auskrystallisierenden salzsauren Hydrodiamin abfiltriert und auf diese Weise alles darin enthaltene salzsaure Tetrahydronaphtylendiamin gewonnen. Dieses löst man dann in möglichst wenig Wasser auf und fügt vorsichtig soviel starke Natronlauge hinzu, bis sich eine kleine Menge der Tetrahydrobase ausscheidet, welche beinahe alle Verunreinigungen mit sich reisst. Nachdem man hiervon abfiltriert hat, fügt man soviel concentrierte Natronlauge hinzu, bis keine Fällung mehr bemerkbar ist. Hierbei hebt sich das Tetrahydronaphtylendiamin als rotbraunes Oel zur Oberfläche. Man hebt es ab, löst es in Benzol und fällt es durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat. Aus der Mutterlauge der mit Natronlauge ausgeschiedenen Substanz kann man noch eine kleine Menge Base durch Ausschütteln mit Benzol erhalten.

Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig.

Ich änderte diese von Bamberger und Abrahall aus-

gearbeitete Methode in der Weise ab, dass ich eine grössere Menge Natrium (18—20 g) und dementsprechend mehr Amylalkohol anwandte. Dann goss ich nicht die siedende Lösung auf das Natrium, sondern verfuhr umgekehrt. Ich erhitzte die Lösung zu lebhaftem Sieden und gab das Natrium in 4 Portionen von 4—5 g hinzu. Die dunkelblutrote Farbe schlug dabei in ein helleres Braun um. Die heisse Lösung wurde dann in Salzsäure gegossen, der Amylalkohol mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die vereinigten salzsauren Lösungen stark eingedampft, bis das Chlornatrium zum grössten Teil auskrystallisiert war, heiss filtriert und das Filtrat durch starke Natronlauge zersetzt, wobei sich die Base in schwach gelblichen, öligen Flocken abschied. Dieselbe wurde mit Aether ausgezogen, und aus der ätherischen Lösung durch feuchte Kohlensäure als Carbonat gefällt. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren etwa 60%.

Um die hieraus regenerierte Base — sie ist durch geringe Mengen unhydrierter Substanz verunreinigt — gänzlich rein zu erhalten, kann man zwei Wege einschlagen:

1) Man löst sie in heisser verdünnter Schwefelsäure und fügt viel Alkohol hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Salz in schön ausgebildeten Krystallen ab, die man mit Alkohol wäscht, worin sie sehr schwer löslich sind. Aus dem schwefelsauren Salz erhält man die Base durch überschüssige Natronlauge absolut rein.

2) Lässt sich die Tetrahydrobase durch Destillation im Vacuum reinigen. Zu diesem Zweck löst man die rohe Substanz in Benzol oder Aether, trocknet erst mit Kali, dann mit Baryumoxyd, destilliert das Lösungsmittel ab und destilliert im Vacuum. Bei 60 mm Druck und 264° C. geht die reine Base als farblose, fluorescenzfreie Flüssigkeit über, die sofort zu einer weissen, strahligen Masse erstarrt. Bei der Destillation hat man eines zu beachten: stets für gute Kühlung der Vorlage Sorge zu tragen, da sonst, wenn man das

Destillat heiss werden lässt, eine plötzliche Entwicklung von Ammoniak stattfindet unter Bildung eines später zu erwähnenden Zersetzungsproduktes.

Die Analyse der durch Destillation im Vacuum erhaltenen Substanz ergab folgendes Resultat:

1. 0,2878 g Substanz gaben 0,7765 g CO_2 und 0,2231 g H_2O.
2. 0,2889 g Substanz gaben 0,7812 g CO_2 und 0,2225 g H_2O.

Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2$
C 73,58%	73,75%	C 74,07%
H 8,61%	8,56%	H 8,64%

Dass das Naphtylendiamin nicht mehr als 4 Wasserstoffatome addiert, wurde durch eine Analyse derjenigen Substanz nachgewiesen, bei deren Darstellung nahezu die doppelte Menge Natrium angewendet wurde.

0,2281 g Substanz gaben 0,6208 g CO_2 und 0,1796 g H_2O.

Gefunden: C 74,23%
H 8,75%

Eigenschaften: Tetrahydronaphtylendiamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein ganz weisser, schön krystallisierender Körper, der bei 77° C. schmilzt und bei 264° C. und 60 mm Druck mit sehr unbedeutender Zersetzung siedet.

Aus Aether krystallisiert es in zu Büscheln gestellten, glasglänzenden, wasserhellen Prismen, aus Ligroïn in kleinen dendridisch gestellten farblosen Nadeln; aus dem Schmelzfluss erstarrt es in mehrere Centimeter langen Nadeln, die eisblumenartig die ganze Kolbenwandung überziehen.

In Alkohol und Aether ist es sehr leicht, in kaltem Ligroïn schwer löslich. In kaltem Wasser ist es mässig löslich, sehr viel leichter in heissem. Concentrierte Kali- oder Natronlauge lösen nur Spuren auf und scheiden es aus der wässrigen Lösung in krystallinischen Flocken ab.

Es stellt ein starkes Alkali dar von starkem piperidinähnlichem Geruch, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus,

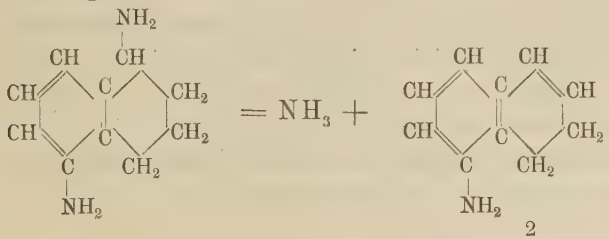
zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und verbindet sich unter energischen Reaktionserscheinungen schon bei 0° mit Schwefelkohlenstoff zum entsprechenden Sulfocarbaminat. Es muss also einerseits eine fette Amidogruppe enthalten.

Andererseits ist es aber diazotierbar und combinierbar; es muss also die eine Amidogruppe aromatisch geblieben sein.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Eisenchlorid. Während die nicht hydrierte Muttersubstanz mit $FeCl_3$ momentan eine tief blaugrüne Färbung giebt, wirkt letzteres auf Tetrahydrodiamin bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Erhitzen tritt eine rotbraune Färbung auf. Durch diese Reaktion lassen sich die geringsten Spuren unhydrierter Substanz in demselben nachweisen.

Mit chromsaurem Kali in schwefelsaurer Lösung versetzt, giebt es bei gewöhnlicher Temperatur keine, bei längerem Kochen eine tief bordeauxrote Färbung.

Wie schon oben erwähnt, tritt bei der Destillation im Vacuum eine geringe Zersetzung ein, wenn nicht für gute Kühlung der Vorlage Sorge getragen wird. Stärker ist diese Zersetzung beim Destillieren bei gewöhnlichem Druck. Das Destillat ist dann gelb gefärbt und es entweicht Ammoniak, während sich im Kolben ein beträchtlicher Rückstand verkohlter Substanz findet. Wenn man dieses Destillat in Aether löst und feuchte Kohlensäure einleitet, bis alles Tetrahydrodiamin als Carbonat gefällt ist, so giebt das Filtrat noch eine Fällung mit Salzsäure, welche vielleicht das salzsaure Salz von Dihydronaphtylamin darstellt. Die Zersetzung würde dann im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



2

Zur Entscheidung der Frage, ob im Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin die 4 Wasserstoffatome einen oder beide Benzolkerne aufgesucht haben, ob also der Körper total oder partiell hydriert sei, studierte ich sein

Verhalten gegen Brom.

Es ist dies ein von Bamberger und Lodter ausgearbeitetes Verfahren, wonach partiell hydrierte Körper imstande sind, Brom additionell aufzunehmen, um dasselbe beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Form von Bromwasserstoff mit Leichtigkeit wieder abzuspalten; auf total hydrierte Körper wirkt das Brom nicht oder nur substituierend ein.

Versuch: Eine Chloroformlösung der weiter unten zu beschreibenden Acetylverbindung des Tetrahydronaphtylendiamins wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer sehr verdünnten Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Die bleibende braune Farbe des Broms zeigte an, dass keine Einwirkung stattfand. Nach etwa einer Stunde — die Farbe hatte sich nicht verändert — wurde diese Chloroformlösung mit ganz verdünnter wässriger schwefliger Säure geschüttelt, bis die Flüssigkeit entfärbt war, dann mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und die Chloroformschicht abgehoben. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb die Acetylverbindung unverändert zurück, was durch den Schmelzpunkt nachgewiesen wurde.

Durch dieses Verhalten ist bewiesen, dass die 4 H-Atome nur einen Kern aufgesucht, denselben also total hydriert haben.

Salze des Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamins.

Die Base vereinigt sich äusserst leicht mit Säuren zu Salzen, welche im Gegensatz zu den nicht hydrierten in Wasser leicht löslich sind und sich zum Teil durch gutes Krystallisationsvermögen auszeichnen. Näher untersucht wurden folgende:

1. Salzsaures Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$.

Dasselbe krystallisiert aus Wasser in deutlich ausgebildeten rhombischen Formen. Aus der mässig verdünnten wässrigen Lösung wird es durch concentrierte Salzsäure nach wenigen Augenblicken in glasglänzenden, wasserhellen, stark lichtbrechenden Prismen abgeschieden. In Aethylalkohol und Amylalkohol ist es sehr schwer löslich, in Aether unlöslich.

Das aus der ätherischen Lösung der Base durch Salzsäuregas ausgefällte, zwischen Fliesspapier getrocknete Salz ergab bei seiner Analyse folgende Zahlen:

0,3307 g Substanz gaben 0,4029 g AgCl.

Gefunden 30,14%, berechnet 30,21% Cl.

Herr Professor Groth hatte die Güte, in seinem Laboratorium von Herrn Abrahall Krystallmessungen desselben ausführen zu lassen, wofür ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Die Resultate sind folgende:

Krystallsystem: rhombisch.

a: b: c = 0,574 : 1 : 0,906.

Beobachtete Formen: (010) $\infty\breve{P}\infty$; (110) ∞P, (101) $\bar{P}\infty$; (011) $\breve{P}\infty$.

Vorherrschend sind namentlich Prisma und Makrodoma; zuweilen sind diese beiden Flächen gleich stark ausgebildet und sehen dann die Krystalle wie tetragonale Pyramiden aus. Die Flächen sind meist gekrümmt, (101) meist immer matt.

	Gemessen:	Berechnet:
$(101):(10\bar{1})$	64° 46′	—
(010):(110)	60° 7½′	—
(110):(101)	43° 0°	43° 15′
(010):(011)	47° 26′	47° 49′

Die optische Axenebene ist die Basis (001), die erste Mittellinie tritt durch das Brachypinakoïd aus und sieht man

im Polarisationsinstrument durch diese Fläche beide optische Axen. Der Winkel derselben wurde in Glas für Na-Licht bestimmt und $= 56^0\,23'$ ($\pm\ 0^0\,7'$) gefunden.

Doppelbrechung ziemlich stark.

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Brachypinakoïd, unvollkommene nach den beiden anderen Pinakoïden.

2. Schwefelsaures Tetrahydronaphtylendiamin.

$$C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Dieses Salz wurde, wie oben bei der Reinigung der Base beschrieben, dargestellt. Es ist in Wasser leicht, in Aethyl- und Amylalkohol sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab:

0,4274 g lufttrockenes Salz verloren bei 120°C., bis zur Gewichtsconstanz erhitzt 0,0516 g H_2O.

Gefunden 12,07 % H_2O; berechnet 12,16 %.

0,3758 g wasserfreies Salz lieferten 0,3342 g $BaSO_4$, entsprechend 0,04589 g S.

Gefunden 12,21 % S; berechnet 12,31 %.

Krystallographisches:

Krystallsystem: asymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}8239 : 1 : 0{,}8285.$

$\alpha = 66^0\,35'\ \beta = 95^0\,39'\ \gamma = 97^0\,50'.$

Beobachtete Formen: (100) $\infty\breve{P}\infty$; (010) $\infty\breve{P}\infty$; (001) 0 P; (110) $\infty P'$; (101) $'\breve{P}\infty$; (405) $^4/_5\,'P'\infty$; (011) $'\breve{P}'\infty$.

Prismatisch nach der Verticalaxe; das Brachypinakoïd herrscht vor; die Krystalle sind ausnahmslos Zwillinge nach dieser Fläche. Fast sämmtliche Flächen sind gekrümmt, weshalb die Resultate nicht besonders genau sind; auch wurden häufig Vicinalflächen beobachtet, und liegen die zu einandergehörigen Flächen nie genau in einer Zone. (101) ist immer stark gestreift.

Spaltbarkeit: nach (100) und (010) vollkommen, nach (011) unvollkommen.

	Gemessen:	Berechnet:
(100) : (010)	101° 5′	—
(100) : (001)	80° 20′	—
(010) : (001)	114° 38′	—
(100) : (110)	46° 38′	—
(100) : (101)	41° 53′	—
(100) : (405)	47° 6′	47° 12′
(010) : (101)	114° 50′	112° 46′
(110) : (101)	71° 45′	71° 26′
(100) : (011)	87° 10′	87° 0′
(011) : (101)	70° 33′	74° 37′(?)

Infolge innerer Spannung war die Auslöschung an den Krystallen unregelmässig; auch sind die meisten trübe und eignen sich nicht zu einer optischen Untersuchung.

3. Kohlensaures Salz.

Dasselbe wurde, wie schon oben erwähnt, aus der Lösung der Base in Benzol oder Aether mit feuchter Kohlensäure gefällt. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver mit dem Geruch der Base.

Es hat keine constante Zusammensetzung, wie die folgenden Analysen zeigen:

I. 1,0420 g frisch bereitete Substanz lieferten nach der Bunsen'schen Verlustmethode 0,1768 g CO_2.

II. 0,9724 g lieferten 0,1635 g CO_2.

III. 0,9050 g von demselben Präparat, aber nach mehrstündigem Stehen 0,1425 g CO_2.

IV. 0,9651 g eines anderen frisch bereiteten Präparates 0,1731 g CO_2.

V. 0,9412 g desselben Präparates lieferten 0,1674 g CO_2.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.
16,97%	16,81%	15,75%	17,93%	17,79%

Es scheint demnach, dass es zweierlei kohlensaure Salze giebt, das primäre und das sekundäre; für ersteres berechnet sich 19,63, für letzteres 11,4% Kohlensäure.

Diese Thatsache geht auch aus dem Verhalten des salzsauren Salzes zu kohlensaurem Natron hervor: neutrales kohlensaures Natron fällt es aus, während saures kohlensaures Natron keine Spur von Fällung giebt.

Das Oxalat und das Pikrat sind äusserst leicht löslich in Wasser.

Derivate des Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin.

1. Diacetyl-Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin.

$$(C_2H_3O)\underset{(\alpha_1)}{NH}\cdot C_{10}H_{10}\underset{(\alpha_3)}{NH}\cdot(C_2H_3O)$$

Reine Tetrahydrobase und Essigsäureanhydrid wurden im Verhältnis von 1 : 2 — letzteres in geringem Ueberschuss — in einem Kölbchen mit einander gemischt. Mit explosionsartiger Heftigkeit trat sofort die Reaktion ein. Die Base löste sich momentan in dem Essigsäureanhydrid auf, und nachdem die Hauptreaktion vorüber war, schied sich die Acetylverbindung in schönen Nadeln ab, sodass schliesslich die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Zur Vollendung der Reaktion wurde dann etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, das Reaktionsprodukt hierauf mit Alkohol aufgenommen und längere Zeit in der Wärme digeriert, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zerstören.

Aus der heiss filtrierten alkoholischen Lösung schied sich beim Erkalten die gewünschte Acetylverbindung in kleinen concentrisch geordneten Prismen ab — aus einer concentrierten

Lösung erhält man sie in zu Wärzchen vereinigten Krystallen, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurde, bis sie einen genauen Schmelzpunkt zeigte.

Der Körper schmilzt bei 262° C. (Th. i. B.). Er löst sich leicht in Alkohol, mässig in $CHCl_3$, weniger leicht in Aether und Benzol. In Wasser ist er ziemlich schwer löslich.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1722 g Substanz gaben 18,5 cc Stickstoff bei 16° C. und 721 mm Druck.

Gefunden: 11,83% (berechnet 11,39%).

2. Tetrahydroamidonaphtylsulfocarbaminsaures Tetrahydro-$\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin.

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_{10}NH_2 \\ SH \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH_2. \end{cases}$$

Aetherische Schwefelkohlenstofflösung wurde unter guter Kühlung mit der ätherischen Lösung der Base langsam versetzt. Es scheidet sich sofort das Sulfocarbaminat in weissen Flocken aus, die aber nach wenigen Augenblicken — zumal beim Rühren mit einem Glasstab — sich in ein krystallinisches Pulver verwandeln.

Mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet, ergab eine Stickstoffbestimmung desselben einen auf obige Formel stimmenden Wert:

0,2455 g Substanz gaben 31,4 cbcm Stickstoff bei 12° C. und 717 mm Druck.

Gefunden: 14,31% (berechnet 14,00%).

Der Körper schmilzt unter Gasentwicklung bei 145° C. Das Liquidum erstarrt erst wieder bei bedeutend niedrigerer Temperatur.

Das Sulfocarbaminat besitzt in Folge der freien aromatischen Amidogruppen basischen Charakter; es verbindet sich

daher mit den Mineralsäuren zu Salzen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Aus demselben Grunde ist es diazotierbar. Kocht man die Diazolösung, so tritt starke Stickstoffentwicklung ein unter gleichzeitiger Trübung, was wahrscheinlich von dem sich bildenden betreffenden Phenol herrührt. Die Diazolösung färbt sich bei der Bildung vorübergehend gelb. Sie combiniert sich mit Naphtoldisulfosäure R zu einem orangeroten Farbstoff, der in Flocken ausfällt.

Ferner ist das freie Sulfocarbaminat mit in Wasser suspendierter Diazobenzolsulfosäure zu einem dunkelorangeroten Farbstoff combinierbar, der bei gehöriger Concentration in Flocken ausfällt und sich in Ammoniak mit derselben Farbe löst.

Beim Kochen mit Säuren spaltet sich aus dem Sulfcarbaminat die Base, am Geruch erkennbar, wieder ab.

3. Diamidoditetrahydronaphtylsulfoharnstoff.

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_{10}NH_2 \\ NH \cdot C_{10}H_{10}NH_2. \end{cases}$$

Das Sulfocarbaminat spaltet, wenn es mit Alkohol am Rückflusskühler längere Zeit gekocht wird, Schwefelwasserstoff ab, unter Bildung des betreffenden Sulfoharnstoffs.

1 g Sulfcarbaminat wurde in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler solange gekocht, bis absolut keine H_2S-Entwicklung mehr bemerkbar war. Nach dem Filtrieren wurde der Schwefelharnstoff aus der alkoholischen Lösung durch viel Wasser ausgefällt. Da derselbe aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden konnte, sondern stets verharzte, so wurde der durch H_2O ausgefällte, im Vacuum getrocknete Körper einer Stickstoffbestimmung unterworfen.

0,1040 g Substanz lieferten bei 10° C. und 716 mm Druck 14,2 cbcm Stickstoff.

Gefunden 15,39% (berechnet 15,30%).

Der so erhaltene, in Alkohol leicht lösliche Körper zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Er sintert bei 120° zusammen und ist bei 155° C. geschmolzen.

Da er ebenso, wie das Sulfcarbaminat 2 aromatische NH_2-Gruppen enthält, so ist er in Säuren löslich, und sowohl diazotierbar und combinierbar.

Mit Diazobenzolsulfosäure combiniert er sich zu einem dunkelorangerothen Farbstoff.

Mit $NaNO_2$ diazotiert und mit Naphtoldisulfosäure R versetzt, scheidet sich ein scharlachroter Farbstoff in Flocken aus.

Erhitzt man das in Alkohol gelöste Sulfocarbaminat unter Zusatz von PbO, so wird nicht allein H_2S abgespalten, sondern auch der Schwefel der CS<-Gruppe durch O ersetzt unter Bildung des

4. Diamidoditetrahydronaphtylharnstoffs.

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_{10}NH_2 \\ NH \cdot C_{10}H_{10}NH_2. \end{cases}$$

Die mit einer genügenden Menge PbO versetzte alkoholische Lösung des Sulfocarbaminats wird am Rückflusskühler solange gekocht, als noch die Bildung von PbS bemerkbar ist. Dann wird heiss filtriert, das PbS nochmals mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten Filtrate eingedampft. Um ganz sicher zu sein, dass kein Schwefel mehr vorhanden ist, spritzt man aus einem Teil der alkolischen Lösung den Harnstoff mit Wasser aus, trocknet ihn und macht die Schwefelprobe durch Glühen mit Natrium und Versetzen der wässrigen Lösung mit Nitroprussidnatrium. Hat man sich auf diese Weise von der Abwesenheit von Schwefel überzeugt, so setzt man zu der noch warmen alkoholischen Lösung soviel Wasser, bis eine Trübung eintritt und rührt dann einige Zeit mit einem Glasstabe. Dabei scheidet sich der Harnstoff als weisses krystal-

linisches Pulver aus, das durch dieselbe Manipulation gereinigt wird, da es auf keine Weise aus irgend einem Mittel krystallisiert werden konnte.

Es musste desshalb die so erhaltene Substanz direkt analysiert werden. Infolgedessen wurde der Stickstoffgehalt etwas zu hoch gefunden.

0,1559 g Substanz gaben bei 10° C und 722 mm Druck 23 cbcm N.

Gefunden 16,77% (berechnet 16%).

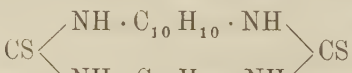
Die so erhaltene, in Alkohol leicht lösliche Substanz beginnt bei 70° zu erweichen und zersetzt sich bei 135° unter schwacher Gasentwicklung.

Ebenso wie der geschwefelte so ist dieser Sauerstoffharnstoff basischen Charakters und vermag sich daher mit Säuren zu Salzen zu vereinigen. Er ist ebenfalls diazotierbar und combinierbar zu Farbstoffen, welche sich von denen des geschwefelten durch eine braunere Nuance unterscheiden.

In salzsaurer Lösung bildet er mit $PtCl_4$ ein gelbes, aus concentrierter Lösung in Flocken ausfallendes Doppelsalz, das sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten in mikroskopischen Prismen auskrystallisiert.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet weisse Flocken, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

5. Ditetrahydronaphtyl-disulfoharnstoff.



Da das Tetrahydronaphtylendiamin eine aromatische NH_2-Gruppe enthält, so muss es, entsprechend der Bildungsweise des Diphenylsulfoharnstoffs beim Kochen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff einen derartigen aromatischen Schwefelharnstoff geben. Zugleich geht aber, wie wir oben gesehen

haben, eine andere Reaktion vor sich, hervorgerufen durch die andere fettgewordene NH_2-Gruppe:

$$2\,NH_2 \cdot C_{10}H_{10}[NH_2] + CS_2 = CS\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_{10}[NH_2] \\ SH \cdot NH_2\,C_{10}H_{10}[NH_2] \end{cases}$$

und:

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_{10}[NH_2] \\ SH \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_{10}[NH_2] \end{cases} \text{ mit } C_2H_5OH \text{ gekocht} =$$

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_{10}[NH_2] \\ NH \cdot C_{10}H_{10}[NH_2] \end{cases} + H_2S,$$

wo $[NH_2]$ die aromatische Amidogruppe bedeutet.

Dieser intermediär gebildete Körper kommt nun wieder mit alkoholischem CS_2 in Berührung, und nun findet die Schwefelharnstoffbildung durch die aromatischen Amidogruppen statt:

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_{10}[NH_2] \\ NH \cdot C_{10}H_{10}[NH_2] \end{cases} + CS_2 =$$

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_{10}[NH] \\ NH \cdot C_{10}H_{10}[NH] \end{cases} CS + H_2S,$$

oder das Ganze in Bruttoformel ausgedrückt:

$$2\,C_{10}H_{14}N_2 + 2\,CS_2 = (C_{10}H_{12}N_2)_2(CS)_2 + 2\,H_2S.$$

Versuch: Freie Base und Schwefelkohlenstoff wurden in nach obiger Formel berechneten Mengen — ein geringer Ueberschuss von CS_2 ist ratsam — in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler solange gekocht, bis die H_2S-Entwicklung beendet war, was bei einem Gramm Base etwa eine Stunde in Anspruch nahm. Dann wurde mit H_2O versetzt, auf dem Wasserbade stark eingeengt und heiss filtriert. Beim Erkalten scheidet sich der gewünschte Körper als weisses krystal-

linisches Pulver ab. Da beim Umkrystallisieren äusserst leicht Verharzung eintritt, so wurde der so erhaltene, im Vacuum getrocknete Körper direkt analysiert.

0,0797 g Substanz gaben 10 cbcm N bei 714,5 mm Druck und 11° C.

Gefunden 14,04% N (berechnet 13,73%).

Der Körper sintert bei 169° C. zusammen und schmilzt bei 175° C. unter Gasentwicklung und Bräunung.

Er reagiert neutral, löst sich weder in Säuren noch Alkalien, ist weder diazotierbar noch combinierbar; in Alkohol ist er leicht löslich.

6. Combination von Tetrahydronaphtylendiamin mit Diazokörpern.

Es ist oben schon erwähnt worden, dass das Tetrahydronaphtylendiamin infolge der einen aromatischen NH_2-Gruppe noch mit Diazokörpern combinierbar ist.

1. Eine Lösung von Diazobenzolchlorid — dargestellt aus der berechneten Menge $C_6H_5NH_2$ — wurde mit der wässrigen Lösung von 1 Moleküle salzsaurem Tetrahydronaphtylendiamin versetzt. Die Reaktion trat sofort ein, indem sich das Flüssigkeitsgemenge carmoisinrot färbte. Die Farbe wurde immer dunkler und nach längerem Stehen in der Kälte schied sich das Reaktionsprodukt als dunkelvioletter, flockiger Niederschlag ab, der abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bildet ein metallisch glänzendes, dunkelviolettes Pulver, das sich in Säuren mit prachtvoll carmoisinroter Farbe löst.

2. Aequimoleculare Mengen von salzsaurem Tetrahydronaphtylendiamin und Diazobenzolsulfosäure werden zusammengebracht — ersteres in wässriger Lösung, letztere in Wasser suspendiert. — Die eintretende Violettfärbung, die bald in dunkelrotbraun überging, zeigte den sofortigen Beginn der Reaktion an. Unter häufigem Umschütteln wurde das Reaktionsgemenge kalt stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatte sich der Farb-

stoff zum Teil in dunkeln Flocken ausgeschieden. Er bildet auf dem Filter ein bläulich krystallinisches Pulver, das in Alkohol mit intensiv carmoisinroter Farbe löslich ist. Das Natriumsalz ist braun gefärbt und kann durch Aussalzen mit NaCl erhalten werden.

Da beide Körper nur in geringer Menge dargestellt wurden, so musste die Analyse unterbleiben.

Diazotierung des Tetrahydronaphtylendiamins.

Lässt man salpetrigsaures Natrium auf eine verdünnte Lösung von salzsaurem Tetrahydronaphtylendiamin in der Kälte einwirken, so findet allerdings Diazotierung statt, man erhält jedoch stets ein unreines, harziges Produkt daraus.

Ganz glatt und ohne jegliche Nebenreaktion geht die Diazotierung vor sich, wenn man mit reiner concentrierter Salzsäure arbeitet. Das salzsaure Salz wendet man am vorteilhaftesten in der Form an, wie man es erhält, wenn man trockenes HCl-Gas in die trockne ätherische Lösung der Base leitet, als mikrokrystallinisches Pulver.

1 Molekül salzsaures Salz wurde in reiner concentrierter Salzsäure suspendiert und die Lösung von 1 Molekül $NaNO_2$ äusserst langsam und unter starker Kühlung tropfenweise hinzugegeben, während man stets tüchtig schüttelt. Die Flüssigkeit bräunt sich, während das fein verteilte salzsaure Salz allmählich verschwindet, und es resultiert schliesslich eine klare, braune Diazolösung; am Boden des Gefässes sammelt sich ausgeschiedenes Chlornatrium an.

Dass die NH_2-Gruppe des hydrierten, fett gewordenen Kernes bei der Diazotierung gänzlich intakt bleibt, wurde dadurch bewiesen, dass 2 Mol. $NaNO_2$ zur Diazotierung verwendet wurden. Während zuerst kaum Spuren von salpetriger Säure durch den Geruch wahrnehmbar sind, entwich die salpetrige Säure des zweiten Mol. $NaNO_2$ ohne jegliche Einwir-

kung. Die schliesslich resultierende Diazolösung hatte dieselbe Farbe, wie beim vorigen Versuch, und lieferte beim Kochen mit Wasser das weiter unten beschriebene salzsaure Tetrahydroamidonaphtol, was durch Krystallhabitus und Schmelzpunkt nachgewiesen wurde.

Auf sehr elangete Weise lässt sich dies titrimetrisch nachweisen.

0,5 g salzsaures Hydrodiamin wurde in concentrierter Salzsäure suspendiert, einige Tropfen Stärkelösung und einige Kryställchen Jodkalium hinzugefügt, gut mit Eis gekühlt und dann aus einer Bürette eine 4%ige Lösung von Natriumnitrit äusserst langsam hinzugelassen. Die geringste Menge überschüssiger salpetriger Säure bewirkte sofort eine starke Bräunung durch Ausscheiden von Jod, welche nicht wieder verschwand.

Es wurden verbraucht 3,90 cbcm
(berechnet auf 1 Mol. 3,75 cbcm)

Mit β-Naphtylamin verbindet sich das auf diese Weise erhaltene Diazochlorid zu einem gut charakterisierten Farbstoff von der Formel

$$NH_2 \cdot C_{10}H_{10}N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2,$$

wenn man die durch Vereinigung von β-Naphtylamin mit Diazochloriden entstehenden Körper als Azokörper auffasst, was durchaus nicht erwiesen ist.

Versuch:

2 g salzsaures Tetrahydronaphtylendiamin wurden mit der berechneten Menge $NaNO_2$ (0,6 g) in concentrierter Salzsäure diazotiert und diese braun gefärbte Diazolösung zu der Lösung von 1 Mol. (1,2 g) β-Naphtylamin in Alkohol langsam hinzugegeben und noch soviel Alkohol hinzugefügt, dass das sich ausscheidende salzsaure β-Naphtylamin völlig wiedergelöst war. Dann wurde Natriumacetat zugegeben, dass die Lösung jedoch noch sauer reagierte und das Gemisch zur Vollendung

der Combination einige Zeit stehen gelassen. Die Lösung hatte eine intensiv carmoisinrote Farbe. Auf Zusatz von überschüssigem Natriumacetat fiel die Farbbase in orangeroten Flocken aus, die beim Stehen krystallinisch wurden und getrocknet ein scharlachrotes Pulver darstellten mit grünem Metallglanz. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in kleinen metallisch glänzenden orangeroten Prismen. Er schmilzt bei 262° C. unter stürmischer Zersetzung.

Bei 100° getrocknet lieferte die Substanz bei einer Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

I. 0,1840 g gaben bei 717 mm Druck und 8° C. 27 cbcm Stickstoff.

II. 0,1170 g gaben bei 729 mm Druck und 8° C. 17,2 cbcm Stickstoff.

Gefunden: I. 16,71% N
II. 17,03% N
(berechnet: 17,72% N)

Die Fehlerquelle ist wohl in einer geringen Menge vorhandenem β-Naphtylamins zu suchen, dass sich der Combination entzogen hat.

Die freie Base ist in Wasser schwer löslich.

Mit Säuren vermag sie zweierlei Salze zu bilden, mit 1 Mol. und mit 2 Mol., was aus folgendem Verhalten hervorgeht: in starker Salzsäure löst sie sich mit tief dunkel carmoisinroter Farbe; verdünnt man diese Lösung, so schlägt die Farbe plötzlich in hell bordeaux um. Es scheint also, dass die Salze mit 2 Mol. Säure nur in concentrierter saurer Lösung existenzfähig sind. Giebt man umgekehrt zur verdünnter orangeroten salzsauren Lösung concentrierte Salzsäure, so schlägt die Farbe plötzlich in violett um.

In concentrierter H_2SO_4 löst sich die Farbbase mit violettstichiger tiefblauer Farbe.

Erhitzt man eine auf oben angegebene Weise dargestellte Diazochloridlösung mit Wasser, so bildet sich unter N-Entwicklung das

Salzsaure Tetrahydroamidonaphtol.

$$HCl \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot OH.$$

Versuch: 4 g salzsaures Tetrahydronaphtylendiamin wurden in concentrierter HCl suspendiert und mit der berechneten Menge Natriumnitrit (1,2 g) in wenig Wasser gelöst, diazotiert. Man hat, wie schon oben gesagt, zumal für gute Kühlung zu sorgen, stets tüchtig zu schütteln, und darf das $NaNO_2$ nur tropfenweise zufliessen lassen. Die braune klare Diazolösung wurde etwa mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Zusatz von Tierkohle erwärmt, wodurch lebhafte Stickstoffentwicklung eintrat. Nachdem dieselbe beendet war, wurde heiss filtriert. Die farblose salzsaure Lösung lieferte nach dem Eindampfen und Erkalten das salzsaure Salz des Tetrahydroamidonaphtols in schön ausgebildeten Krystallen. Aus stark salzsaurer Lösung bildet es perlmutterglänzende, farblose Blättchen; aus der wässrigen Lösung krystallisiert es in langen, farblosen, glasglänzenden Nadeln, die bei 220° C. schmelzen.

Das freie Tetrahydroamidonaphtol stellt ein farbloses Oel dar, das bei Winterkälte noch nicht krystallisiert. Es besitzt stechend ammoniakalischen Pflanzenbasengeruch; sein Dampf verursacht Kratzen im Schlunde.

Es zeigt sehr eigentümliche Eigenschaften. Durch die fette, stark basische Amidogruppe des einen Kerns treten die charakteristischen Phenoleigenschaften ganz zurück.

Es verbindet sich mit Mineralsäuren zu gut charakterisierten Salzen, und zieht sogar äusserst begierig Kohlensäure aus der Luft an.

Infolge des starken Einflusses der NH_2-Gruppe vermag

es sich nicht mehr in wässrigen Alkalien zu lösen. Man erhält das Natriumsalz aber auf folgende Weise: Eine absolut trockene, alkoholfreie ätherische Lösung wurde mit Natriumstückchen versetzt. Es trat stürmische H-Entwicklung ein. Als dieselbe zu Ende war, wurde der Aether verdampft. Es hinterblieb das Tetrahydroamidonaphtolnatrium als krystallinische Masse, die jedoch sehr unbeständig war.

Eine mit dem salzsauren Salz ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigte obige Formel.

0,1376 g Substanz gaben bei $b = 725$ mm und $t = 12^0$ C. 8,7 cbcm Stickstoff.

Gefunden: 7,15% N
(berechnet: 7,02% N

Das salzsaure Salz giebt in wässriger Lösung mit $FeCl_3$ versetzt kalt keine Färbung; in der Wärme dagegen färbt sich die Lösung rotbraun.

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ giebt keine Farbenreaktion.

Das Pikrat des Tetrahydroamidonaphtols fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur salzsauren Lösung in gelben Flocken aus, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in dendridisch verzweigten gelben Nädelchen.

Das Oxalat und Ferrocyanat sind leicht löslich.

Die Phenolnatur, die sonst sehr zurücktritt, zeigt sich deutlich in der Combinationsfähigkeit mit Diazobenzolsulfosäure. Es vermag sich damit zu einer gut charakterisierten Farbsäure zu vereinigen, von der Zusammensetzung

$$C_6H_4 \begin{cases} N=N-C_{10}H_9 \begin{cases} NH_2\,(\alpha_1) \\ OH\,(\alpha_3). \end{cases} \\ SO_3H \end{cases}$$

Salzsaures Tetrahydroamidonaphtol (1 Mol.) wurde in wenig Wasser gelöst und die berechnete Menge in Wasser suspendierter Diazobenzolsulfosäure (1 Mol.) hinzugegeben. Es trat sofort die Reaction ein, was sich an der Hellbraunfärbung

des Gemenges erkennen liess. Nach Zufügen von einigen Tropfen NaOH färbte sich die Flüssigkeit tiefdunkelbordeauxrot. Zur Vollendung der Combination wurde einige Zeit stehen gelassen; es resultierte eine klare Lösung von obiger Farbe. Hierauf wurde schwach angesäuert, wodurch die freie Farbsäure in citronengelben Flocken ausfiel. Aus Wasser — in kaltem ist sie fast unlöslich, in heissem ziemlich leicht — krystallisiert sie in citronengelben, zu Rosetten vereinigten Nädelchen.

Stickstoffbestimmung:

0,1387 g Substanz — bei 100° getrocknet — lieferten 15 cbcm N bei b = 713 mm und t = 10° C.

Gefunden: 12,14% N
(berechnet: 12,13%)

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes ist von tiefbordeauxroter Farbe. Durch NaCl wird das Salz in braunroten Flocken gefällt.

Da diese Farbsäure, wie aus der Formel ersichtlich, eine freie fette Amidogruppe enthält, so muss sie sich noch mit Säuren vereinigen. Es ist dies in der That der Fall. Giesst man zu in wenig Wasser suspendierter Farbsäure concentrierte Salzsäure, so löst sie sich in derselben mit carmoisinroter Farbe auf. Fügt man dann mehr Wasser hinzu, so wird diese Verbindung wieder in Salzsäure und Farbstoffsäure gespalten, welch' letztere in citronengelben Flocken ausfällt.

Aus dem salzsauren Tetrahydroamidonaphtol erhält man durch Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid das

Diacetyltetrahydroamidonaphtol.

$C_2H_3O \cdot NH \cdot C_{10}H_{10}O \cdot C_2H_3O$.

1,5 g reines salzsaures Tetrahydroamidonaphtol wurden mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 3—4 g Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen mit Luftkühler zusammengebracht und zur Vollendung der Reaction 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser versetzt und einige Zeit erwärmt, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zerstören. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten die Acetylverbindung in atlasglänzenden, silberweissen Blättchen ab. Beim Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure scheidet sie sich in langen, zarten, wawellitartig gruppierten seideglänzenden Nadeln ab.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1472 g Substanz — bei 110° getrocknet — gaben 0,3673 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.

II. 0,1595 g gaben 8,5 cbcm N bei $t = 10°$ C. und $b = 723$ mm.

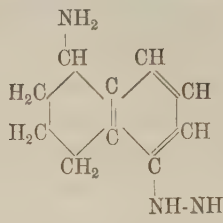
Gefunden:	Berechnet:
C — 68,05%	C_{14} — 68,02%
H — 7,33%	H_{17} — 7,00%
N — 6,06%	N — 5, 6%

Der Körper schmilzt bei 151°—151,5° C. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heissem wesentlich leichter löslich. Von Alkohol wird er sehr leicht aufgenommen, in Aether ist er nahezu unlöslich.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird er in seine Componenten gespalten.

Die Lösung des Diazochlorids lässt sich quantitativ nach der Victor Meyer'schen Methode mit Zinnchlorür und Salzsäure in das entsprechende Hydrazin verwandeln.

Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtylhydrazin.



6 g salzsaures Tetrahydronaphtylendiamin wurden in concentrierter Salzsäure, wie oben angegeben, diazotiert.

Dann wurden 14 g Zinnchlorür (ber. 11,6 g $SnCl_2 + 2aq.$) in concentrierter HCl gelöst und die trübe Lösung mit metallischem Zinn geklärt. Nach dem Erkalten wurde dieselbe zu der kalten Diazolösung hinzugefügt und tüchtig geschüttelt. Das Gemisch färbte sich heller und heller, bis es schliesslich nahezu farblos wurde. Nach wenigen Minuten schied sich dann plötzlich bei fortgesetztem Schütteln das salzsaure Salz des Hydrazins quantitativ als rein weisses krystallinisches Pulver ab. Eine Probe der überstehenden klaren Flüssigkeit gab beim Kochen keine N-Entwicklung mehr, ein Zeichen, dass die Umsetzung vollständig von statten gegangen war.

Das aus dem so erhaltenen salzsauren Salz durch überschüssige Natronlauge freigemachte Hydrazin wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit K_2CO_3 gut getrocknet und der Aether abdestilliert. Es resultierte ein etwas braun gefärbtes Oel, das bei Eiskühlung zwar sehr dickflüssig wurde, aber nicht krystallisierte. Da stets mit kleineren Mengen gearbeitet wurde, so wurde von einer Destillation desselben Abstand genommen.

Wenn man die verdünnte salzsaure Lösung einige Augenblicke mit Tierkohle aufkocht und filtriert, so scheidet sich nach vorsichtigem Eindampfen das salzsaure Salz in schön ausgebildeten concentrisch geordneten glasglänzenden Prismen ab. Aus Wasser umkrystallisiert stellt es grosse, farblose,

terrassenförmig übereinandergeschichtete Krystalltafeln dar von rautenförmiger Gestalt.

Es schmilzt bei 268° C. (Th. i. B.) unter gleichzeitiger Bräunung.

Eine Stickstoffbestimmung des salzsauren Salzes lieferte auf obige Formel stimmenden Wert:

0,1669 g Substanz — bei 100° getrocknet — gaben 24,5 cbcm N bei b = 725 mm und t = 7° C.

Gefunden:	Berechnet:
16,98 % N	N_3 — 16,80 %

Das Hydrazin ist nicht mehr zu Farbstoffen combinierbar, ein Zeichen, dass es keine aromatische Amidogruppe mehr enthält.

Fehling'sche Lösung wird von ihm schon bei Handwärme reduciert.

Mit tetraoxybernsteinsaurem Natron liefert die wässrige Lösung des salzsauren Hydrazins ein Tartrazin von orangegelber Farbe.

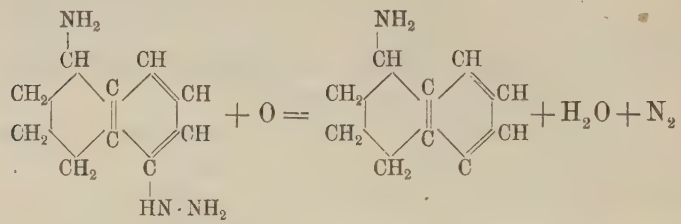
Fügt man zu der wässrigen Lösung des HCl-Salzes $FeCl_3$, so tritt N-Entwicklung ein; beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braun.

Mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung und einem Tropfen H_2SO_4 versetzt, entweicht ebenfalls Stickstoff, während eine grünlich braune Farbe auftritt.

Durch eine von Prof. v. Baeyer entdeckte Reaktion ist ein Mittel an die Hand gegeben, aus den Hydrazinen die — $NH \cdot NH_2$-Gruppe herauszuschaffen und durch H zu ersetzen. Dieselbe beruht auf der gelinden Oxydation mittelst Kupfersulfat.

Wirkt nun $CuSO_4$ in demselben Sinne auf das Tetrahydroamidonaphtylhydrazin ein, so muss man ein tetrahydriertes α-Naphtylamin erhalten, welches die 4 additionellen Wasserstoffatome in demselben Kern hat, in dem die Amidogruppe sich befindet.

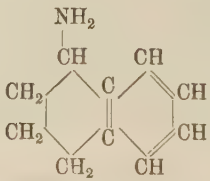
Die Umsetzung müsste dann im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Das so entstehende Tetrahydro-α-Naphtylamin müsste mit dem von Bamberger und Althausse vor einiger Zeit dargestellten Tetrahydro-α-Naphtylamin isomer sein, in welchem sich die 4 Wasserstoffatome in dem nicht amidierten Kern befinden. Es müsste — den aliphatischen Eigenschaften des Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin entsprechend — ganz andere, nahezu entgegengesetzte Eigenschaften zeigen wie dieses und dem von Bamberger und Müller dargestellten und untersuchten Tetrahydro-β-Naphtylamin ähnlich sein.

Diese Ansicht ist durch den Versuch glänzend bestätigt worden. Ich will den Körper, wie schon oben gesagt, als ‚al. Tetrahydro-α-Naphtylamin' bezeichnen.

Al. Tetrahydro-α-Naphtylamin.



Darstellung: 8 g freies Tetrahydroamidonaphtylhydrazin — nach obigem Verfahren erhalten — werden in einem Rundkolben, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, in der 15 - 20 fachen Menge Wasser heiss gelöst. Zu der

siedenden Lösung lässt man durch den Tropftrichter eine 10 %ige Lösung von Kupfersulfat tropfenweise zufliessen. Sofort tritt stürmische Stickstoff-Entwicklung ein, die allmählich schwächer wird und schliesslich ganz aufhört, ein Zeichen, dass die Reaktion vollendet ist, was man ausserdem an der bleibenden blaugrünen Kupferfarbe erkennen kann. Es wurden bei diesem Versuche 19—20 g Kupfersulfat verbraucht. Das Kupfer findet sich am Boden des Kolbens als rotbraunes Kupferoxydul vor.

Nach beendeter Reaktion wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht und das sich dadurch ausscheidende Oel mit Wasserdampf destilliert. Es geht äusserst leicht mit Wasser über und ist in demselben leicht löslich. Der Dampfstrom wird solange hindurchgesendet, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert. Letzteres wird dann mit Salzsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz der neuen Base in prächtigen, seideglänzenden, zu grossen Knollen vereinigten Nadeln aus.

Aus dem reinen salzsauren Salz wird dann die Base durch wässriges Alkali frei gemacht, mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung erst 12 Stunden mit Kali, dann mit Bariumoxyd sorgfältig getrocknet. Nach dem Abdestillieren hinterbleibt ein nahezu farbloses Oel, das vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 246° C. (Th. i. D.) und 714 mm Druck überdestilliert.

Eigenschaften:

Die reine Base stellt ein vollständig farbloses, wasserhelles, fluorescenzfreies Oel dar, von constantem Siedepunkt 246° C. Sie besitzt starken Piperidingeruch; ihr Dampf erzeugt Kratzen im Schlunde. Sie ist ein äusserst starkes Alkali; schon bei gewöhnlicher Temperatur vermag sie Ammoniak aus seinen Salzen auszutreiben, aus der Luft zieht sie äusserst begierig Kohlensäure an, um damit ein in schönen Nädelchen

krystallisierendes Salz zu bilden. Sie ist weder diazotierbar noch combinierbar, entspricht also ganz den fetten Aminen.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Einwirkung von Diazoverbindungen. Sie bildet damit ein gelbes, leicht zersetzbares Oel, das seinem ganzen Verhalten nach zu der von Baeyer und Jäger entdeckten Klasse aliphatischer Diazoamidoverbindungen gehört.

Die Pikrinsäureverbindung dieses Körpers bildet blutrote Nädelchen.

In kaltem Wasser ist die Base mässig leicht, in warmem erheblich leichter löslich; von den gebräuchlichen organischen Solventien wird sie sehr leicht aufgenommen. Aus der wässrigen Lösung wird sie durch Natronlauge sofort wieder in Oeltropfen abgeschieden.

Die sofort nach der Destillation in Verbrennungskügelchen gefüllte Substanz ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1524 g Substanz gaben 0,4536 g CO_2 und 0,1269 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{11}NH_2$:
C — 81,17 %	C_{10} — 81,64 %
H — 9,25 %	H_{13} — 8,84 %

Das salzsaure Salz giebt mit $PtCl_4$ ein Doppelsalz von der Formel:

$$(C_{10}H_{11} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O.$$

Dasselbe krystallisiert in zolllangen, breiten Nadeln von schön orangegelber Farbe. Es schmilzt bei 190° C. unter starker Gasentwicklung.

Eine Krystallwasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1740 g exsiccatortrockene Substanz verloren bei 110° C. bis zur Gewichtsconstanz erhitzt 0,0087 g H_2O.

Gefunden: 5,00 %
(berechnet: 4,85 %)

Platinbestimmung:

0,1480 g wasserfreie Substanz lieferten 0,0406 g metallisches Platin.

Gefunden: 27,43 %
(berechnet: 27,44 % Pt)

Durch Pikrinsäure wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes das Pikrat in gelben Flocken gefällt. Es ist mässig leicht in heissem Wasser löslich und krystallisiert beim Erkalten in kleinen gelben Nädelchen.

Mit $FeCl_3$ giebt das salzsaure Salz in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine, in der Wärme eine braunrote Färbung.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure verursacht — auch beim Erwärmen — keine Färbung.

Die beiden Reaktionen mit $FeCl_3$ und mit $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lösung sind für die ganze Gruppe dieser hydrierten Amine äusserst charakteristisch. Und zwar zeigen einerseits die aromatisch gebliebenen, andererseits die aliphatisch gewordenen mit genannten Agentien unter sich nahezu gleiche Farbenerscheinungen, was auf analoge Constitution und analoge Vorgänge bei der Einwirkung derselben hinweist.

Es mag daher hier wohl am Platze sein, eine tabellarische Uebersicht dieser Reaktionserscheinungen zu geben.

Ausser den von Bamberger und seinen Mitarbeitern dargestellten Körpern führe ich noch das von Leuckart beschriebene Bornylamin[1]) an, das mit den beiden Reagentien den aliphatisch gewordenen Aminen analoge Färbungen giebt, deren Grund wohl jedenfalls in einer beiden Körperklassen gemeinschaftlichen Atomgruppe zu suchen ist:

1) Berl. Ber. XX p. 104.

A. Aromatisch gebliebene hydrierte Amine.

Name	Mit $FeCl_3$	Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2O_4S
ar. Tetrahydro-α-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: Ausscheidung violetter Flocken (Naphtameïn).	kalt: keine Färbung, warm: Naphtameïn-Bildung.
Monäthyltetrahydro-α-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: bordeauxrot, dann grünlichgelb.	kalt: schmutzig gelber Niederschlag, warm: himbeerrot, dann grünlich braun. Bei Zusatz von mehr $Cr_2O_7H_2$ blauschwarze Flocken (Naphtameïn?)
Dimethyltetrahydro-α-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: erst himbeerrot, dann wieder entfärbt.	kalt: schmutzig gelber Niederschlag, warm: braun, unter Abscheidung braunschwarzer Flocken.
Tetrahydro-αβ-Naphtylendiamin.	kalt: prachtvoll himbeerrot, warm: tief dunkel bordeaux, fast undurchsichtig.	kalt: tief dunkelbordeaux, warm: schmutzig rotbraun unter Ausscheidung von Flocken.

Teils aromatisch, teils aliphatisch:

Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunrot.	kalt: keine Färbung, warm: beim Kochen braunrot.

B. Aliphatisch gewordene hydrierte Amine.

Name	Mit $FeCl_3$	Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4
Tetrahydro-β-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunrot.	kalt: } keine Färbung. warm: }
Monäthyltetrahydro-β-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunrot.	kalt: } keine Färbung. warm: }
Dimethyltetrahydro-β-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunrot.	kalt: } keine Färbung. warm: }
al. Tetrahydro-α-Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunrot.	kalt: } keine Färbung. warm: }
Tetrahydro-$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol.	kalt: keine Färbung, warm: braunrot.	kalt: } keine Färbung. warm: }
Bornylamin (Leuckart).	kalt: keine Färbung. warm: braunrot.	kalt: } keine Färbung. warm: }

Ich bin damit beschäftigt, von dem aliphatischen Tetrahydro-α-Naphtylamin grössere Mengen nach obiger Methode darzustellen, um die Derivate desselben einem näheren Studium unterwerfen zu können und durch Oxydation mit $KMnO_4$ die hier angenommene Constitution — die allerdings wohl keinem Zweifel unterliegt — zu beweisen.